

激光熔化沉积制备 Ni 基合金复合涂层组织与耐磨损性能研究

李家栋^{1*}, 邵华阳¹, 刘士伟³, 贺晨^{2*}, 赵宇辉², 赵吉宾²

(1 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁沈阳 110819)

(2 中国科学院沈阳自动化研究所, 辽宁沈阳 110016)

(3 空军装备部驻沈阳地区军事代表局驻辽阳地区军事代表室, 辽宁沈阳 110016)

摘要: Ni 基高温合金在严苛的环境下仍能够保持优异的性能。通过激光熔化沉积技术在 304NG 不锈钢基体上制备 Nb 和 WC 复合强化的 4 级 Ni 基高温合金涂层 (4 级 Ni 基高温合金是以 ERNiCr-4 焊丝为原料制成的合金粉末), 研究了 Nb 和 WC 的质量分数对 4 级 Ni 镍基高温合金涂层微观组织、显微硬度、耐磨损性能的影响规律。研究表明: 涂层与基体结合情况良好, 无明显裂纹、气孔等缺陷。合金元素 Nb 的加入生成了新的硬质相 NbC、Nb₆C₅, 使共晶组织更加致密的同时也提升涂层的硬度和耐磨损性能。综合分析, 添加 10 wt.% Nb+15 wt.% WC 的涂层表现出最优的耐磨损性能, 连续的共晶组织由长条状、网状转变为分离的短条状、块状、粒状、鱼骨状四种形状, 同时 WC 的加入使涂层的磨损机制由磨粒磨损、黏着磨损转变为疲劳磨损。

关键词: 激光熔化沉积; 4 级 Ni 基高温合金; 微观组织; 耐磨性能

中图分类号: TG?? 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2017)0?-0??-0?

第四代核电站的建设对反应堆内典型构件的耐磨损、耐高温、耐腐蚀等性能提出了更高的要求。传统的制造方法是在不锈钢基体上堆焊 Co 基涂层^[1], 但是 Co 会产生放射性同位素 Co₆₀, 半衰期为 5.27 年, 严重影响反应堆后续的检修和维护工作。Ni 基高温合金因其优异的耐磨损、耐高温、耐腐蚀性能在核工业、航空航天、能源等领域得到了广泛的应用^[2,3]。激光熔化沉积技术具有高的自由度、最少的材料浪费和高的灵活性等优势^[4-5]。通过激光熔化沉积技术得到的涂层具有优异的耐磨损、耐腐蚀和抗氧化性能^[6-8]。

为了提高 Ni 基高温合金的耐磨损性能, 一些研究者提出在 Ni 基高温合金中引入合金元素或增强相颗粒, 其目的主要是得到新的硬质相来提高合金的耐磨损性能^[9-10]。Chen^[11]在 Ni 基高温合金中加入 NbC, 大量的 NbC 能提高合金的硬度, 但是只是适用于常规应力条件。Yu^[12]在 Ni60 中加入 NbC, 涂层的磨损量呈现出先降低后增加的趋势, NbC 的添加量在 6 wt.% 时表现出最优异的耐磨性能。Li^[13]在 Ni60 中加入 WC 颗粒, 随着 WC 含量的增加, 合金的硬度也随着增加, 而摩擦系数呈现出先减小后增大的趋势, WC 含量为 35% 时摩擦系数最大。Wang^[14]在 Ni 基高温合金中加入合金元素 Nb, 制备出的涂层枝晶尺寸逐渐减小, 并且生成的共晶组织也变得更

加致密, 涂层的耐磨损性能提高 11.14 倍。Sun^[15]在 Ni45 涂层中加入合金元素 Nb 元素, 成功得到了原位生成 NbC 颗粒增强涂层, 涂层的硬度随着 NbC 含量的增加而增加, 涂层的硬度和耐磨损性能均随着 NbC 理论设计含量的增加而增加。Xia^[16]在 GH3536 合金中加入两种粒径不同的 WC 颗粒, 两种 WC 颗粒均可使合金的磨损率降低, 小粒径 WC 颗粒对磨损率降低效果更明显, 可降低 84.87%, 磨损机制由黏着磨损转变为磨粒磨损。Li^[17]在 Inconel625 加入球形和非球形两种形状不同的 WC 颗粒, 在沉积过程中非球形 WC 颗粒分解严重, 加入球形 WC 颗粒的涂层耐磨损性能更好。Wu^[18]在 Inconel718 中加入 TiC 颗粒, 大量的 Nb 和 Mo 元素在 TiC 颗粒周围偏析, Ti 元素被取代, 形成 Nb 和 Mo 的碳化物, 提高了合金的硬度, 降低了合金的摩擦系数和磨损率。从上述文献内容可以看出, 已有大量的研究表明在 Ni 基高温合金中加入 Nb、NbC 或 WC 均可提高 Ni 基高温合金涂层的耐磨损性能, 但是大部分的研究都只是局限于单一的 Nb、NbC 或 WC 对耐磨损性能提升, 关于复合增强涂层耐磨性能的研究信息仍然有限, 特别是 Nb 或 NbC 与 WC 复合强化涂层的研究。

本课题采用激光熔化沉积方法, 制备了 (Nb+WC) /4 级 Ni 基合金复合涂层, 研究了 Nb 和 WC 共同作用对

收稿日期:

基金项目: 国家重点研发计划 (NO.2022YFB4602203), 东北大学开放课题基金 (NO. 2023RALKFKT002), 省博士科研启动项目 (NO.2022-BS-026), 自治区重点研发和成果转化项目 (NO.2023KJHZ0029), “兴辽英才计划”项目 XLYC2203154, 沈阳市中青年科技创新人才支持计划项目 RC220527, 揭榜挂帅项目 2022JH1/10800048。

作者简介: 李家栋, 男, 1983 年生, 博士, 副教授, 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁沈阳 110819, 电话: 13940325541, lij_d@mail.neu.edu.cn

涂层枝晶尺寸、共晶组织演变、显微硬度以及耐磨损性能的影响规律,分析了两对涂层耐磨损性能强化机理。研究结果有望为核电领域典型构件筛选新型耐磨损、耐腐蚀涂层材料提供技术参考。

1 实验设备与材料

实验所使用设备制造系统示意图如图 1 所示,主要包括: KUKA KR60 六轴工业机器人,激光器型号为 YLS-10000-KC (输出功率最高为 10000W),送粉机器为 RC-PGF-D 型煜宸双筒载气式送粉器、4 路同轴送粉喷嘴,Ar 气保护环境。同步送粉法工艺参数为激光功率 3500W,扫描速率 8mm/s,层间抬高量 0.5mm,搭接率 50%、送粉速率 7.2g/min,载气流量 3.3L/min、扫描方式为蛇形往复扫描、光斑直径 4mm、氧气含量小于等于 100μg/g。

图 1 工艺流程图

Fig.1 Process flow diagram

实验材料为 4 级 Ni 基高温合金,以下简称 4 级。粉末混合采用 F-P4000 型行星球混粉机器,以 10mm 和 5 mm 的陶瓷球作为混粉介质,在尼龙罐中对粒径均为 53-150μm 的 4 级(化学成分如表 1 所示)、纯 Nb 球形粉末和 WC 球形粉末进行混粉,最终得到不同成分的复合粉末,粉末微观形貌如图 2 所示。行星球磨机采用 300r/min 恒速,混粉时间为 5h,混粉后在真空高温干燥机箱中加热 150℃保温 5h。基板采用 304NG 不锈钢,尺寸为 100mm×100mm×15mm,在进行打印之前使用 400#、

1000#砂纸进行打磨,目的是为了去除基板表面的杂质和氧化物,打磨之后使用超声波清洗并在阴凉处晾干,放在恒温箱中保存待使用。各个成分涂层编号如表 2 所示。

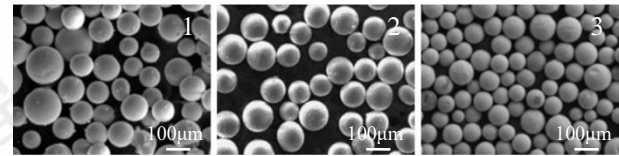


图 2 粉末 SEM 图片。(1) 4 级镍合金; (2) Nb; (3) WC
Fig.2 Powder SEM picture.(1) Grade 4 nickel alloy; (2)Nb; (3) WC

打印结束后将涂层表面铣平进行线切割,使用热镶样机进行镶样,使用 400#、1000#、1500#、2000#砂纸打磨,最后进行抛光、腐蚀,腐蚀液为王水(硝酸:盐酸=1:3)。将处理后的涂层样品在 Zeiss Vert A1 光学显微镜和 Zeiss EVO 10 扫描电子显微镜下观察显微组织的影响,取样规格如图 3 所示。

使用 FM-310 显微硬度仪采用 200g 载荷加载 15s,对涂层的 XOZ 纵截面进行硬度测试,。使用 CFT-I 型材料表面性能综合测试仪进行摩擦磨损实验,摩擦副是球形钨钢,负载载荷为 30N,往复次数为 60t/min,往复长度为 3mm,频率为 10Hz,温度为室温,使用 Micro XA M-800 型白光干涉仪观察涂层磨损部位的形貌,分析磨损体积及其磨损机理。

图 3 三维取样示意图

Fig.3 Schematic diagram of 3D sampling

表 14 级 Ni 基高温合金化学成分(质量分数,%)

Table1 Grade 4 Ni-based superalloy chemical composition(mass fraction,wt.%)

| Element | Ni | Fe | Co | Cr | C | B | Si |
|---------|------|------|------|-------|------|------|------|
| Content | Bal. | 3.50 | 1.02 | 13.17 | 0.49 | 2.37 | 3.73 |

表 2 涂层编号

Table 2 Coating number

| Coating number | Mass fraction/ wt.% | | |
|----------------|---------------------|----|----|
| | 4 级 | Nb | WC |
| 1# | 100 | 0 | 0 |
| 2# | 99 | 1 | 0 |
| 3# | 97 | 3 | 0 |
| 4# | 95 | 5 | 0 |
| 5# | 90 | 10 | 0 |
| 6# | 85 | 10 | 5 |
| 7# | 80 | 10 | 10 |
| 8# | 75 | 10 | 15 |
| 9# | 70 | 10 | 20 |

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图4为XRD检测结果,图4(a)为1#涂层检测结果,从图中可以看出相组成主要包括 γ -Ni、 Ni_3Fe 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 。图4(b)为5#涂层检测结果,在检测结果中可以看到Nb元素的加入生成了新的硬质相NbC、 Nb_6C_5 。 γ -Ni为稳定的FCC结构,产生峰值变化的原因,是因为Nb对C的亲合力要优于Cr,在凝固的过程中优先生成Nb的碳化物,这表明在涂层中成功生成NbC。

图4(c)为8#涂层检测结果,除了新生成的Nb的碳化物对应的峰值强度要高于图4(b)之外,还生成了新相 W_2B_2 ,这表明WC在沉积过程中已经发生了部分溶解。加入的WC颗粒会与液态金属接触反应,在高的激光能量密度下WC部分熔化,部分熔化WC生成的W和C元素以原子级进入枝晶间起到固溶强化作用,生成的C元素促进Nb的碳化物形成,有利于涂层耐磨性能的提升。

图4 XRD 检测图谱

Fig.4 XRD detection pattern

2.2 Nb 对微观组织的影响

2.2.1 Nb 对显微组织的影响

图5为1#-5#涂层XOZ纵截面金相图片,在1#涂层金相图片可以看到,涂层主要由柱状晶和树枝晶组成。Ni基高温合金中在沉积过程中倾向于形成大量的 γ -Ni柱状晶和树枝晶^[19]。1#涂层中的硬质相主要为Cr的析出相,根据XRD检测结果可以确定这种硬质相为 Cr_7C_3 和 Cr_{23}C_6 。2#-5#是加入不同Nb含量的金相图片,Nb的碳化物析出的温度为 3600°C ,要高于Cr碳化物析出温度以及硼化物的析出温度,在凝固过程中Nb的碳化物最先生成,在合金中可以提供大量的形核位置,起到细晶强化的作用^[20]。为了定量分析Nb的加入对涂层枝晶尺寸减小的作用,图5(a)展示

了涂层枝晶尺寸变化趋势图,随着Nb含量的增加,枝晶尺寸逐渐较小,并且在金相图片中可以看到有向等轴晶转变趋势。1#涂层的枝晶尺寸为 $39.43\mu\text{m}$,当Nb含量增加至10%时,枝晶尺寸降低至 $20.21\mu\text{m}$,减少约48.7%。

图6为1#-5#涂层XOZ纵截面SEM扫描图片,涂层的组织主要由枝晶间基体和枝晶间共晶组织组成,这种共晶组织是一种硬脆相。根据Hemmati^[21]当Si与B两者含量之比小于3时,其内部的共晶组织极大程度上是由 γ -Ni共晶组织组成,对比Ni-B^[22]相图,以及综合4级组成元素成分含量比例和XRD检测结果,可以确定涂层中的共晶组织为 γ -Ni, γ -Ni是一种低于共晶温度的第二相。随着4级中Nb的含量不断增加,生成的共晶组织也更加致密。根据Y.Tian^[23],共晶组织的形成与合金从液态到达最终凝固形成固态过程中产生的回填结果有关,大量的共晶组织存在可以降低合金在沉积过程中裂纹的形成。

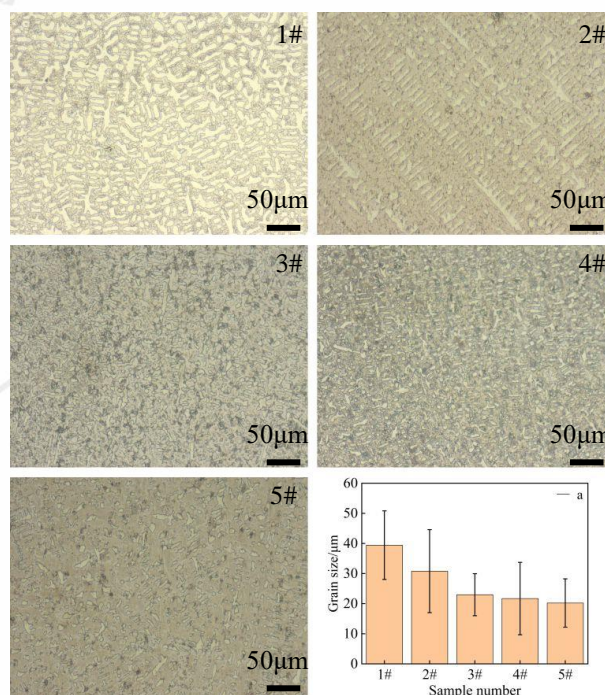


图5 不同Nb含量金相及枝晶尺寸变化趋势图。(1#)4级镍合金;(2#)4级镍合金+1%Nb;(3#)4级镍合金+3%Nb;(4#)

4级镍合金+5%Nb;(5#)4级镍合金+10%Nb

Fig.5 Trends in metallographic and dendrite sizes with different Nb contents. (1#) Grade 4 nickel alloy; (2#) Grade 4 nickel alloy+1%Nb; (3#) Grade 4 nickel alloy+3%Nb; (4#) Grade 4 nickel alloy+5%Nb; (5#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb

2.2.2 Nb 对元素分布的影响

图7为不同Nb含量涂层元素分布图,扫描选取位置均为XOZ纵截面,根据1#涂层的元素分布图可以看到。基体相 γ -Ni分布均匀,亮度突出部分表明该

区域出现了元素富集情况,在 1#涂层元素分布图中可以看到 Cr 元素发生了富集。对比 Ni-Cr-C 相图^[24],并且综合 XRD,更加确定 1#涂层中的硬质相主要为 Cr_2C_6 、 Cr_7C_3 。5#涂层在 4 级中加入了 10%Nb,根据元素分布图可以看到与 1#涂层不同,随着 Nb 元素的加入,元素分布图明暗情况发生改变,Nb 元素的富集明显,同时 Cr 元素的富集减弱,但是并未消失,这是因为 Nb 的熔点(2477℃)要高于 Cr 的熔点(1907℃),在涂层所有的合金元素中最高,在凝固过程中最先形核。但是由于激光熔化沉积形成的熔池具有快速冷却的特点,也会导致原子的扩散受到限制^[25,26]。

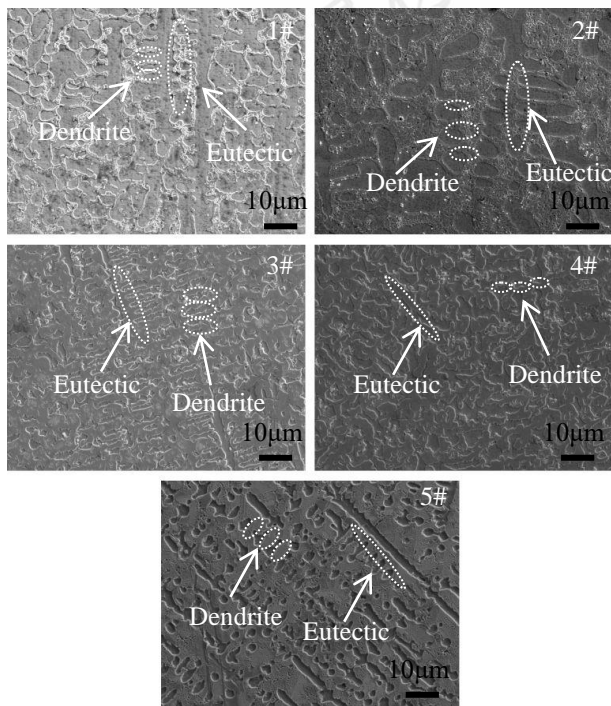


图 6 不同 Nb 含量 SEM 微观组织; (1#) 4 级镍合金; (2#) 4 级镍合金+1%Nb; (3#) 4 级镍合金+3%Nb; (4#) 4 级镍合金+5%Nb; (5#) 4 级镍合金+10%Nb

Fig.6 SEM microstructure with different Nb contents. (1#) Grade 4 nickel alloy; (2#) Grade 4 nickel alloy+1%Nb; (3#) Grade 4 nickel alloy+3%Nb; (4#) Grade 4 nickel alloy+5%Nb; (5#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb

2.3 Nb+WC 对微观组织的影响

2.3.1 Nb+WC 对显微组织的影响

图 8 为 6#-10#涂层 XOZ 纵截面金相图片,在加入 10%Nb 的基础之上加入不同质量分数的 WC 颗粒。随着 WC 含量的增加,涂层中的枝晶尺寸呈现出先降低后增加的趋势,同时,为了更加直观的分析 WC 对枝晶尺寸的影响,在图 8 (a) 中展示了各个涂层中枝晶尺寸分布情况,当 WC 含量为 5%-15%时,枝晶尺寸逐渐最小,当 WC 含量为 15%时枝晶尺寸最小,为 10.17μm,相对于 1#涂层中的枝晶尺寸减小约 74.21%,

当 WC 含量继续增加时枝晶尺寸出现增大趋势,WC 含量为 25%时,枝晶尺寸增加到 41.39μm。图 9 为 8#涂层 XOZ 纵截面的金相图片,在完全熔化的 WC 颗粒周围枝晶尺寸较小,存在晶粒细化区域。

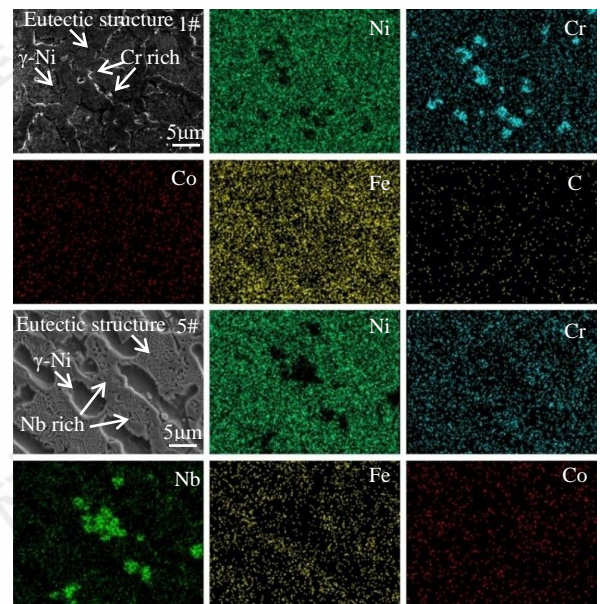


图 7 不同 Nb 含量元素分布图; (1#) 4 级镍合金; (5#) 4 级镍合金+10%Nb

Fig.7 Elemental distribution with different Nb contents. (1#) Grade 4 nickel alloy; (5#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb

图 10 为 6#-10#涂层 XOZ 纵截面 SEM 扫描图片,在激光熔化沉积的过程中 WC 会受热部分分解,分解为 W 和 C 元素。在冷却过程中,分解的 C 元素会与基体中的 Ni、Nb、Cr 等元素一起重新析出,当 WC 含量低于 15%时,涂层的共晶组织形状并没有发生太大的变化,在表面明显的观察到组织主要呈现出长条状和网状,WC 含量为 15%时,由于过多的 WC 加入也将导致更多未完全熔化的 WC 存留在涂层中,使连续的共晶组织形成受到抑制,组织由连续的长条状和网状转变为分离的短条状、块状、粒状、鱼骨状四种形状。由于激光熔化沉积技术快速冷却的特点,导致形成的熔池较短,在凝固过程中表现为非平衡凝固,当 WC 含量过多时,在涂层中溶解出的 C 元素也随之增加,分解出的 C 元素促进碳化物形成,并且会在部分溶解的 WC 周围引起成分波动,导致非平衡凝固的元素偏析更加严重,共晶组织的形态也发生改变。

2.3.2 Nb+WC 对元素分布的影响

图 11 为 8#涂层 XOZ 纵截面元素分布图,在 1#涂层加入 10%Nb 的基础之上加入 15%的 WC 颗粒,因为 WC 的熔点非常高,作为一种增强相加入到涂层中并不能被高密度激光能量完全熔化,只能发生部分溶解,未完全溶解的 WC 颗粒存在于涂层中会对涂层

中元素分布产生影响。

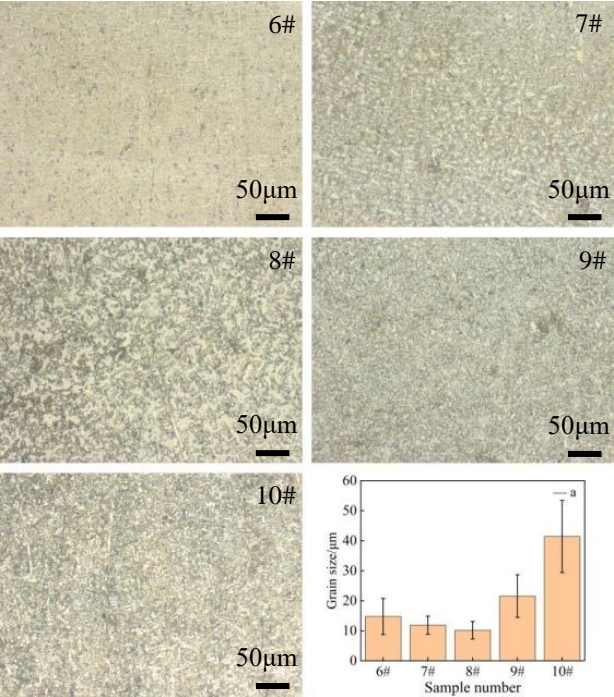


图 8 不同 WC 含量金相及枝晶尺寸变化趋势图; (6#) 4 级镍合金+10%Nb+5%WC; (7#) 4 级镍合金+10%Nb+10%WC; (8#) 4 级镍合金+10%Nb+15%WC; (9#) 4 级镍合金+10%Nb+20%WC; (10#) 4 级镍合金+10%Nb+25%WC

Fig.8 Trend of metallographic and dendrite size with different WC contents. (6#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+5%WC; (7#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+10%WC; (8#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+15%WC; (9#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+20%WC; (10#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+25%WC

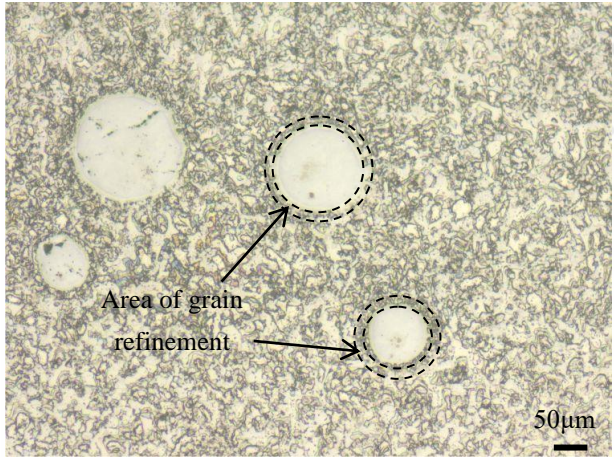


图 9 8#涂层金相微观组织

Fig.9 8# Coating metallographic microstructure

从图片中可以看到, Ni、Fe 主要分布在枝晶区, 主要表现为 γ -Ni。在完全熔化的 WC 颗粒周围分布着 Nb 元素, 这是因为 Nb 对 C 的亲合力要优于材料中的其他合金元素, Nb 元素会优先夺取 WC 部分溶解向液态合金中释放的 C 元素。在凝固过程中, Nb 元

素会和 WC 周围的 C 元素结合形成碳化物, 并且表现出核壳结构^[27]。

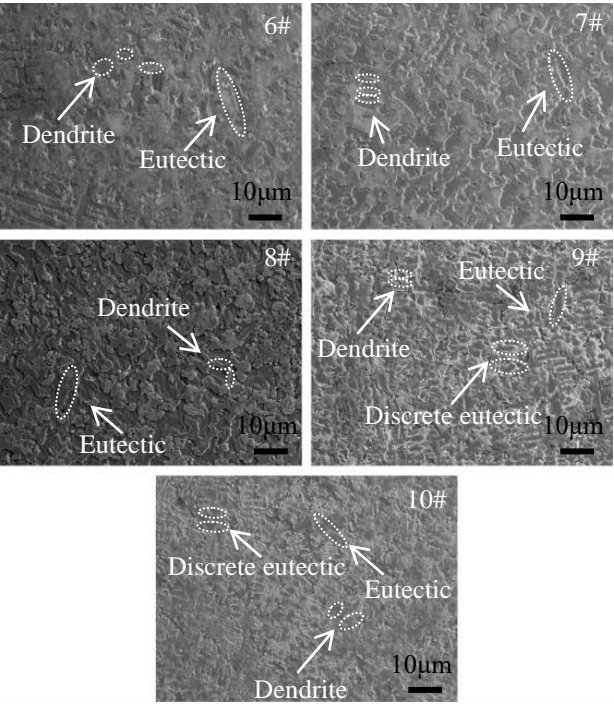


图 10 不同 WC 含量 SEM 微观组织; (6#) 4 级镍合金+10%Nb+5%WC; (7#) 4 级镍合金+10%Nb+10%WC; (8#) 4 级镍合金+10%Nb+15%WC; (9#) 4 级镍合金+10%Nb+20%WC; (10#) 4 级镍合金+10%Nb+25%WC

Fig.10 SEM microstructure with different WC contents. (6#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+5%WC; (7#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+10%WC; (8#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+15%WC; (9#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+20%WC; (10#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+25%WC

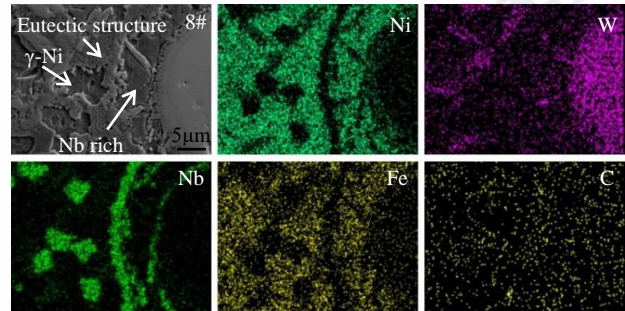


图 11 8#涂层元素分布图

Fig.11 8# Coating element distribution diagram

2.4 显微硬度

图 12 为 1#-5#涂层 XOZ 纵截面硬度梯度变化趋势, 每两个硬度点取点位置之间间隔 0.5mm, 1#涂层硬度变化的过渡区约为 2.5mm, 过渡区之后硬度逐渐趋于稳定, 随着 Nb 元素含量的增加, 硬度呈现上升的趋势, 加入 10%Nb 的 5#涂层硬度约为 538HV, 1#

涂层的硬度约为 450HV，提高约 19.6%。

Grade 4 nickel alloy+10%Nb+25%WC

合金元素 Nb 的加入可以生成 NbC，不仅可以为涂层在凝固过程中提供更多的形核位置起到细晶强化的作用，并且随着枝晶尺寸的减小，涂层的硬度也呈现逐渐增加的趋势。加入的 WC 颗粒在沉积过程只会发生部分溶解，部分溶解的 WC 颗粒会在周围生成晶粒细化区域，具有同样的细晶强化效果，有助于提高涂层的硬度和耐磨损性能。

2.5 耐磨性能

2.5.1 Nb 对摩擦系数的影响

图 14 为 1#-5#涂层摩擦系数变化趋势图，如图所示，在摩擦磨损开始阶段，由于涂层受到了施加的法向载荷，且涂层与摩擦副之间的接触面积较小，短时间内受到的法向载荷使两者之间瞬间产生巨大的摩擦力，这就导致在摩擦磨损实验最起始阶段其摩擦系数出现大幅度上升且摩擦系数波动较大的现象，此时处于两者的磨合阶段，摩擦系数难以稳定。随着摩擦磨损实验的进行，由法向载荷产生的摩擦力进入平稳状态，摩擦系数也逐渐进入平稳状态，但是仍然存在着波动的峰，这是因为在涂层中存在硬质相，在摩擦的过程中导致摩擦力会在小范围内波动。随着摩擦磨损实验的进行，涂层与摩擦副接触的区域会发生温度上升的现象，也会导致摩擦系数产生波动。

根据摩擦系数图可以看到，随着 Nb 含量的增加，摩擦系数逐渐呈现出降低的趋势，这是因为 Nb 的加入使涂层生成了硬质相 NbC 和 Nb₆C₅，这种硬质相的生成会使涂层的硬度提高，硬度的提高也有利于提升涂层的耐磨损性能。1#涂层的摩擦系数较高，约为 0.81，随着在涂层中加入的 Nb 元素含量不断增加，其摩擦系数呈现出降低趋势，这表明合金元素 Nb 可以提高涂层的耐磨损性能，当加入的 Nb 含量达到 10%时，摩擦系数约为 0.71，相对与 1#涂层的摩擦系数，Nb 的加入使其摩擦系数降低约 12.8%。

2.5.2 Nb 对磨痕深度的影响

摩擦系数并不能够完全反映出涂层的耐磨损性能提升，为了更加直观的分析涂层的摩擦磨损程度以及 Nb 元素对耐磨损性能的提升效果，使用白光干涉仪对磨痕部位进行扫描分析，磨痕深度数据选取区域均为磨痕深度最深位置。实验结果表明，随着 Nb 元素的增加，摩擦磨损造成的磨痕深度均呈现出减小的趋势。根据白光干涉仪得到的数据可以明显看到，1#涂层摩擦磨损所造成的磨痕深度为 36.04μm，当 Nb 的含量达到 10%时，涂层的磨痕深度由原来的 36.04μm 下降到 25.28μm，降低约 30%。涂层磨痕深度的变化趋势与摩擦系数、显微硬度的变化趋势呈现出相同的规律。

图 12 不同 Nb 含量硬度梯度变化。(1#) 4 级镍合金；(2#) 4 级镍合金+1%Nb；(3#) 4 级镍合金+3%Nb；(4#) 4 级镍合金+5%Nb；(5#) 4 级镍合金+10%Nb

Fig.12 Hardness gradient changes with different Nb contents. (1#) Grade 4 nickel alloy; (2#) Grade 4 nickel alloy+1%Nb; (3#) Grade 4 nickel alloy+3%Nb; (4#) Grade 4 nickel alloy+5%Nb; (5#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb

图 13 为 6#-10#涂层 XOZ 纵截面硬度梯度变化趋势，同样也是每两个硬度点取点位置之间间隔 0.5mm，可以看到，在加入 WC 颗粒之后涂层的过渡区约为 1mm，相对于 1#涂层的过渡区减少约 1.5mm，并且 WC 颗粒的加入也使硬度得到了提升，其中加入 15%WC 颗粒的 8#涂层硬度值最高，约为 614HV，相对于 1#涂层硬度提升约 36.4%。

图 13 不同 WC 含量硬度梯度变化。(6#) 4 级镍合金+10%Nb+5%WC；(7#) 4 级镍合金+10%Nb+10%WC；(8#) 4 级镍合金+10%Nb+15%WC；(9#) 4 级镍合金+10%Nb+20%WC；(10#) 4 级镍合金+10%Nb+25%WC

Fig.13 Hardness gradient changes with different WC contents. (6#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+5%WC; (7#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+10%WC; (8#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+15%WC; (9#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+20%WC; (10#) G

变化规律如图 15 所示。

图 14 不同 Nb 含量摩擦系数变化趋势。(1#) 4 级镍合金; (2#) 4 级镍合金+1%Nb; (3#) 4 级镍合金+3%Nb; (4#) 4 级镍合金+5%Nb; (5#) 4 级镍合金+10%Nb

Fig.14 Variation trend of friction coefficient with different Nb contents. (1#) Grade 4 nickel alloy; (2#) Grade 4 nickel alloy+1%Nb; (3#) Grade 4 nickel alloy+3%Nb; (4#) Grade 4 nickel alloy+5%Nb; (5#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb

图 15 不同 Nb 含量磨痕深度变化趋势。(1#) 4 级镍合金; (2#) 4 级镍合金+1%Nb; (3#) 4 级镍合金+3%Nb; (4#) 4 级镍合金+5%Nb; (5#) 4 级镍合金+10%Nb

Fig.15 Variation trend of abrasion scar depth with different Nb contents. (1#) Grade 4 nickel alloy; (2#) Grade 4 nickel alloy+1%Nb; (3#) Grade 4 nickel alloy+3%Nb; (4#) Grade 4 nickel alloy+5%Nb; (5#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb

2.5.3Nb+WC 对摩擦系数的影响

图 16 为 6#-10#涂层摩擦系数变化图,实验结果表明,加入 WC 可以进一步提高涂层的耐磨损性能。当 WC 含量从 5%增加到 15%时,摩擦系数逐渐降低,而当 WC 含量超过 15%时,摩擦系数出现上升趋势。WC 颗粒硬度高,涂层中未熔化的 WC 颗粒在摩擦磨损实验中能够对涂层起到物理屏障保护的作用,避免涂层遭受严重破坏。随着 WC 含量的增加,摩擦系数降低,当 WC 含量为 15%时,摩擦系数最低,约为 0.60,但是当 WC 含量超过 15%时,涂层的摩擦系数出现了

上升的趋势,8#涂层的摩擦系数相对于 1#涂层摩擦系数降低 25.8%。

2.5.4Nb+WC 对磨痕深度的影响

当 WC 含量从 5%增加到 15%时,磨痕深度呈现出逐渐降低趋势,当 WC 含量为 15%时,磨痕深度最深区域约为 13.27 μm ,而当 WC 含量为 20%时,磨痕深度最深区域为 15.02 μm ,出现加深的趋势,当 WC 含量达到 25%时,最深区域为 20.96 μm 。8#涂层的磨痕深度最低,较 1#涂层磨痕深度降低约 63%。涂层磨痕深度的变化趋势同样与显微硬度和摩擦系数的变化趋势呈现出相同的规律。变化规律如图 17 所示。

图 16 不同 WC 含量摩擦系数变化趋势。(6#) 4 级镍合金+10%Nb+5%WC; (7#) 4 级镍合金+10%Nb+10%WC; (8#) 4 级镍合金+10%Nb+15%WC; (9#) 4 级镍合金+10%Nb+20%WC; (10#) 4 级镍合金+10%Nb+25%WC

Fig.16 Variation trend of friction coefficient with different WC contents. (6#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+5%WC; (7#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+10%WC; (8#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+15%WC; (9#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+20%WC; (10#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+25%WC

图 17 不同 WC 含量磨痕深度变化趋势。(6#) 4 级镍合金+10%Nb+5%WC; (7#) 4 级镍合金+10%Nb+10%WC; (8#) 4 级镍合金+10%Nb+15%WC; (9#) 4 级镍合金+10%Nb+20%WC;

(10#) 4 级镍合金+10%Nb+25%WC

Fig.17 Variation trend of wear mark depth with different WC contents. (6#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+5%WC; (7#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+10%WC; (8#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+15%WC; (9#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+20%WC;

(10#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb+25%WC

2.6 涂层磨损率

为了更加准确的评定 Nb 和 WC 对涂层耐磨损性

能的提升，引入磨损率公式^[28]对各个成分的涂层磨损率进行计算。

公式 (1)

式中：磨损率 ($\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$)；V: 磨损体积(mm^3)；

W: 施加载荷(N)；L: 滑动距离(m)

表 3 磨损公式中变量参数

Table 3 Variable parameters in the wear formula

| Coating | Variable | V | W | L | |
|---------|----------|-------|----|------|-----------------------|
| 1# | | 0.048 | 30 | 21.6 | 7.41×10^{-5} |
| 2# | | 0.04 | 30 | 21.6 | 6.17×10^{-5} |
| 3# | | 0.04 | 30 | 21.6 | 6.17×10^{-5} |
| 4# | | 0.029 | 30 | 21.6 | 4.48×10^{-5} |
| 5# | | 0.026 | 30 | 21.6 | 4.01×10^{-5} |
| 6# | | 0.023 | 30 | 21.6 | 3.54×10^{-5} |
| 7# | | 0.021 | 30 | 21.6 | 3.24×10^{-5} |
| 8# | | 0.012 | 30 | 21.6 | 1.85×10^{-5} |
| 9# | | 0.019 | 30 | 21.6 | 2.93×10^{-5} |
| 10# | | 0.022 | 30 | 21.6 | 3.39×10^{-5} |

各个涂层磨损率计算结果如表 3 所示，磨损率变化趋势如图 18 所示。根据磨损率变化趋势图可以看出，随着 Nb 元素和 WC 颗粒的加入，涂层的磨损率呈现出先下降后上升的趋势，其中 8#涂层的磨损率最低，为 $1.85 \times 10^{-5}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ，1#涂层的磨损率最高，为 $7.41 \times 10^{-5}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ，8#涂层磨损率比 1#涂层降低约 75%，这个结果表明 Nb 和 WC 可以使涂层的磨损率得到显著降低。

不同工艺参数下所得到的 Hastelloy C276 涂层磨损率不同^[29]，1500W 工艺参数下的 Hastelloy C276 涂层磨损率为 $3.8 \times 10^{-5}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ，3000W 工艺参数下的 Hastelloy C276 涂层磨损率为 $14.0 \times 10^{-5}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ 。8#涂层相对于这两种工艺下的 Hastelloy C276 涂层磨损率分别降低约 51%和 87%。

图 19 是白光干涉仪得到的各个涂层磨痕的二维形貌，由二维形貌可以看到，磨痕呈现平行凹槽形状，各个区域由磨损造成的磨痕形态变化均匀。蓝色深浅变化代表磨痕深度由深变浅的趋势。

图 18 磨损率变化趋势

Fig.18 Trend of wear rate

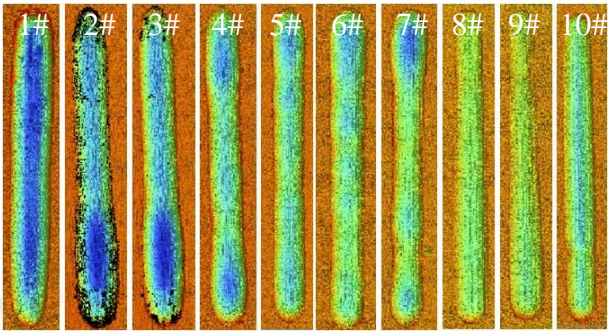


图 19 磨痕二维形貌

Fig.19 Two-dimensional topography of abrasion marks

2.7 磨损机制

为了明确涂层的磨损机制，对摩擦磨损实验所得到的磨痕进行扫描。图 20 为 1#-5#涂层磨痕扫描图片。在扫描图片中可以看到磨痕表面有微切削产生的平行梨沟，产生梨沟的原因是在实验中使用的摩擦副钨钢硬度大于涂层的硬度，在法向载荷的作用下使钨钢表面微凸部分压入涂层中，并在滑动的过程中产生微切削^[30]。并且还伴随着黏着性块体剥落，产生块体剥落的原因是当摩擦副与涂层接触时，由于施加载荷原因，涂层会在接触区发生形变，并且伴随着摩擦磨损实验的进行，接触区的温度会升高，形成疲劳裂纹。裂纹会伴随着实验的进行而发生扩展，最终导致发生块体剥落^[31]。可以确定为磨粒磨损、黏着磨损两种机制。随着 Nb 含量的增加，可以看到梨沟的深度有减小的趋势，但是还能够明显看到梨沟的存在，同时也伴随着一定的黏着性块体剥落。

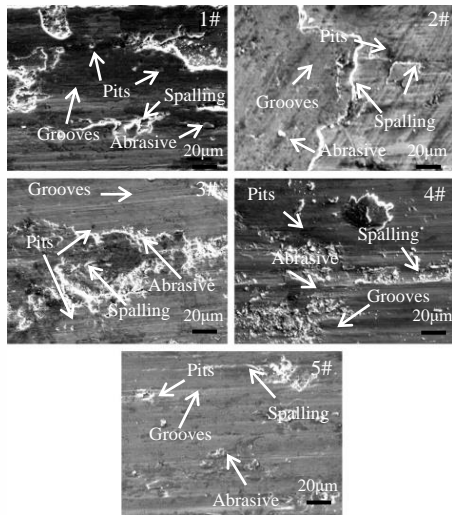


图 20 不同 Nb 含量磨痕形貌。(1#) 4 级镍合金; (2#) 4 级镍合金+1%Nb; (3#) 4 级镍合金+3%Nb; (4#) 4 级镍合金+5%Nb; (5#) 4 级镍合金+10%Nb

Fig.20 Slip mark morphology with different Nb contents. (1#) Grade 4 nickel alloy; (2#) Grade 4nickel alloy+1%Nb; (3#) Grade 4 nickel alloy+3%Nb; (4#) Grade 4 nickel alloy+5%Nb; (5#) Grade 4 nickel alloy+10%Nb

图 21 为 6#-10#涂层的磨痕扫描图片。在扫描图片中可以看到在加入的 WC 含量为 5%、10% 时，表面仍存在梨沟和块体剥落区域，磨损机制仍为磨粒磨损、黏着磨损。当 WC 含量为 15% 时，因施加载荷在表面形成疲劳裂纹，但是并未造成块体剥落。随着 WC 含量继续增加，所造成的疲劳裂纹也有所减少，同样未发生块体剥落现象，当 WC 含量大于等于 15% 时，涂层的磨损机制转变为疲劳磨损。

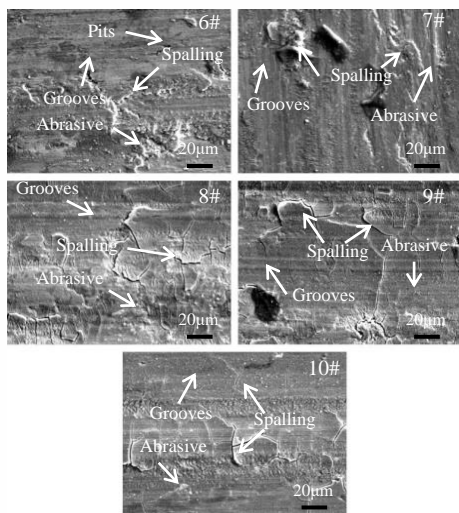


图 21 不同 WC 含量磨痕形貌。(6#) 4 级镍合金+10%Nb+5%WC; (7#) 4 级镍合金+10%Nb+10%WC; (8#) 4 级镍合金+10%Nb+15%WC; (9#) 4 级镍合金+10%Nb+20%WC; (10#) 4 级镍合金+10%Nb+25%WC

Fig.21 Slip mark morphology with different WC contents. 6(#)
Grade 4nickel alloy+10%Nb+5%WC; (7#) Grade 4nickel alloy
+10%Nb+10%WC; (8#) Grade 4nickel alloy+10%Nb+15%WC;
(9#) Grade 4nickel alloy+10%Nb+20%WC; (10#) Grade 4nickel alloy+10%Nb+25%WC

3 讨论

4 级 Ni 基高温合金在冷却过程中为非平衡凝固，在凝固过程中先结晶部分是富高熔点组元，后结晶部分是富低熔点组元，因此导致先结晶的枝干和后结晶的枝间因成分不同而造成枝晶偏析。

图 22 NbC 形成过程：(a) 原子的分布与运动; (b) NbC 生成过程; (c) 凝固过程组织演变

Fig.22 NbC formation: (a) Distribution and motion of atoms; (b) NbC generation process; (c) Organizational evolution of the coagulation process

在 4 级 Ni 基高温合金中加入 Nb 元素可以生成 NbC，生成 NbC 依赖于涂层的组织演变，以马兰戈尼效应作为驱动力促进原子的运动和分布，如图 22 所示。相对于 Cr 元素，Nb 元素对 C 有更好的亲和力，生成的 NbC 在凝固的过程中提供更多的形核位置，使原始粗大的枝晶尺寸逐渐减小，起到细晶强化效果，提高合金的硬度和耐磨损性能。但是由于 Nb 的熔点远高于 Ni、Cr 的熔点，因此在非平衡凝固过程中会造成成分偏析。

图 23 激光熔化沉积过程示意图

Fig.23 Schematic diagram of the laser melting deposition process
如图 23 所示，WC 在激光熔化沉积过程中由于受

到高能量密度会发生部分溶解,分解的C元素会在沉积过程中融入到基体内,在冷却的过程中和基体中的Ni、Nb、Cr等元素共同析出。未被溶解的WC在合金凝固的过程中会阻碍晶粒长大,局部区域内促进晶粒细化,提高涂层的耐磨损性能,当WC含量过多时则会起到反作用,Wc含量过多以及元素不同的熔点会产生低流动性和不稳定的熔池,使得到的涂层耐磨损性能降低。WC的致密度($15.63\text{g}/\text{cm}^3$)高于4级的致密度($8.52\text{g}/\text{cm}^3$),也会使未完全熔化的WC在重力的作用下会向底部堆积,如图24所示,在干摩擦实验中,分布在涂层中的WC颗粒可以作为物理屏障和硬质相共同作用阻止摩擦副对涂层的过度破坏,改变涂层的磨损机制。

图24 摩擦磨损示意图

Fig.24 Schematic diagram of friction and wear

4 结论

通过激光熔化沉积技术(LMD)制备了Nb+WC增强4级Ni基高温合金复合涂层,研究不同质量分数对涂层组织和耐磨损性能的影响规律,主要结论如下:

1) 4级Ni基高温合金存在的物相主要由 γ -Ni、Ni₃Fe、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆等组成,Nb的加入生成了新的硬质相NbC和Nb₆C₅,硬质相的生成使涂层的硬度和耐磨损性能得到提升。同时生成Nb的碳化物可以在凝固过程中提供更多的形核位置,10%Nb+15%WC使涂层的枝晶尺寸从39.43 μm 减小到10.17 μm ,减小74.21%,硬度由原来的450HV提升至614HV,提升36.4%,并且使涂层硬度变化的过渡区由2.5mm减少至1mm。

2) 合金元素Nb的加入可以使涂层的共晶组织更加致密,过多WC的加入会改变共晶组织的形态。当WC质量分数小于15%时,涂层的共晶组织在形态上并没有太大的改变,而当WC质量分数超过15%时,共晶组织的形态由原来连续的长条状、网状转变为分离的短条状、块状、粒状、鱼骨状四种形状。

3) Nb和WC的加入可使涂层的耐磨损性能提升,但是耐磨损性能的提升并不与其含量呈正相关,而是呈现出先降低后增加的趋势。综合摩擦系数、磨痕深

度、磨损率、磨痕二维轮廓四种因素分析,10%Nb+15%WC的涂层呈现出最优的耐磨性能,摩擦系数由0.81降低至0.60,降低31.6%,磨痕深度由36.04 μm 降低至13.27 μm ,降低63%,磨损率由 $7.41 \times 10^{-5}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ 降低至 $1.85 \times 10^{-5}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$,降低75%。磨损机制由磨粒磨损、黏着磨损转变为疲劳磨损。

参考文献

- [1] KUMAR MUKUND,KUMAR SATISH.*Surface Review & Letters*[J],2024,1:2450092
- [2] Xue Zhang,Yahang Mu,Nannan Lu, et el.*Journal of Materials Science & Technology*[J],2024,190:218-228
- [3] Ming Du,Wenquan Wang,Xinge Zhang, et el.*Journal of Materials Research and Technology*[J],2023,26:896-906
- [4] Ren Hang(任航),Liu Fencheng(刘奋成),Lin Xin(林鑫) et al.*Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J].2019,48(10): 3289-3296
- [5] Wang Nan(王楠),Li Jinguo(李金国),Liu Jide(刘纪德) et al.*Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J].2024,53(1):257-269
- [6] Qu Xingyu1,Huang He,Wan Tao,et el.*NANO ENERGY* [J],2022,91
- [7] Hu Yanjiaoa,Wang Zixuana,Pang Ming,et el.*Materials Today Communications*[J],2022,31:103357
- [8] Günen Ali1,Soylu Betül,Karakas,et el.*Surface & Coatings Technology* [J],2022,437:128280
- [9] Chen Kuan-Jen,Lin Hung-Mao.*Coatings*[J],2024,14(2):167
- [10] Vivekananda Halder&Sukhomay Pal.*Journal of Materials Engineering and Performance*[J],2024,3(12):5735-5753.
- [11] Georges Lemos,Márcio C Fredel,Florian Pyczak et el.*Materials Science and Engineering*[J],A,2022,854:143821
- [12] Yufan S,Hanguang, F,Xuelong P,Shuting S,et el.*Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*[J],2020,51(1):54-65
- [13] Wanyang Li,Xuefeng Yang,Jupeng Xiao,et el.*Ceramics International*[J],2021,47(20):28754-28763
- [14] Jiangang Wang,Qiankun Zhang,Wenjing Shen1,et el.*Metals* [J],2022,12(7):1194
- [15] Sun ST,Fu HG,Ping Xuelong,et el.*Applied Surface Science* [J],2018,455:160-170
- [16] Xia Yelina,Chen Hanninga,Liang Xiao,et el.*Journal of Manufacturing Processes*[J],2021,68:1694-1704
- [17] Wanlu Li1,Riufeng Di,Ruwang Yuan,et el.*Journal of Manufacturing Processes*[J],2022,74:413-422
- [18] Wu Juna,Jin Jie,Zhu Dong-Dong,et el.*Surface Technology* [J],2021,50(9):225-235

- [19] Wang W, and Liu L, and Zhang X, et al. *MATERIALS RESEARCH EXPRESS*[J],2020,7(1):016569
- [20] KejieTan, JinliXie, Hailong Qin, et al. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J],2024
- [21] Ismail Hemmati, Václav Ocelík, Kornel Csach, et al. *Metallurgical and Materials Transactions: A: Physical Metallurgy and Materials Science*[J],2014,45(2):878-892
- [22] Kong Y, Xiong W, Guo HB, et al. *CALPHAD-COMPUTER COUPLING OF PHASE DIAGRAMS AND THERMOCHEMISTRY*[J],2010,34(2):245-251
- [23] Tian Y, Gontcharov A, Gauvin R, et al. *Materials Science & Engineering*[J],2016,674(7):646-657
- [24] Berthod Patrice, Himeur Zohra. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J],2018,62:30-41
- [25] Xiao Wenjia, Xu Yuxiang, Xiao Hui, et al. *International Journal of Heat & Mass Transfer*[J],2021,180:121800
- [26] Sha Minghong(沙明红), Wang Shuang(王爽), Li Shengli(李胜利) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2023,52(11):3685-3690
- [27] Zhang Zhenyu(张振宇), Wang Shouren(王守仁), Wang Gaoqi(王高琦) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J],2024,34(4):1252-1267
- [28] Libo Zhou, Xiaotian Yang, Jian Chen, et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J],2024,30:3186-3199
- [29] Pizzatto, Alex Teixeira, Moises Felipe Rabelo, et al. *Materials Research*[J]. Materials Research,2021,24(3)
- [30] Chenyu Ren, Kai Chen, Jingjing Liang, et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J],2025,205:127-138
- [31] Bingqing Zhang, Wenqing Shi, Yiming Lin, et al. *Lubricants*[J],2024,12(6):227

Study on microstructure and wear resistance of Ni-based alloy composite coatings prepared by laser melting deposition

Li Jiadong^{1*}, Shao Huayang¹, Liu Shiwei³, He Chen^{2*}, Zhao Yuhui², Zhao Jibin²

(1. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning China)

(2. Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning China)

(3. Military Representative Office of the Air Force Equipment Department in Liaoyang, Shenyang 110016, Liaoning China)

Abstract: Ni-based superalloys are able to maintain excellent properties in harsh environments. The Nb and WC composite strengthened grade 4 Ni-based superalloy coatings were prepared on 304NG stainless steel substrate by laser melting deposition technology (The grade 4 Ni-based superalloy is an alloy powder made from ERNiCr-4 welding wire). The effects of Nb and WC mass fraction on the microstructure, microhardness and wear resistance of grade 4 Ni-based superalloy coatings was studied. The results show that the coating is well combined with the substrate without obvious cracks, pores and other defects. The addition of alloying element Nb generates new hard phases NbC and Nb₆C₅, which makes the eutectic structure of the alloy denser and also improves the hardness and wear resistance of the material. In the comprehensive analysis, the coating with 10 wt.% Nb + 15 wt.% WC shows the best wear resistance. The continuous eutectic structure changes from long strip and reticulation to four shapes of separated short strip, block, granular and fishbone. At the same time, the addition of WC transforms the wear mechanism of the coating from abrasive wear and adhesive wear to fatigue wear.

Key words: Laser melting deposition; Grade 4 Ni-based superalloy coatings; Microstructure; Abrasion resistance

Corresponding author: Lijiadong, Ph. D., State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 13940325541, E-mail: lijid@mail.neu.edu.cn

Corresponding author: Hechen, Ph. D., Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 15998397355, hechen@sia.cn